



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類7 C08F 8/00, 8/30, 14/18</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/59959</p> <p>(43) 国際公開日 2000年10月12日(12.10.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP00/01913</p> <p>(22) 国際出願日 2000年3月28日(28.03.00)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平11/93676 1999年3月31日(31.03.99) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.)(JP/JP) 〒530-8323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 入江正樹(IRIE, Masaki)(JP/JP) 川崎一良(KAWASAKI, Kazuyoshi)(JP/JP) 岸根 充(KISHINE, Mitsuru)(JP/JP) 〒566-8585 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka, (JP)</p> <p>(74) 代理人 朝日奈宗太, 外(ASAHI, Sohta et al.) 〒540-0012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目2番22号 NSビル Osaka, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: NITRILE FLUOROELASTOMER AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME</p> <p>(54)発明の名称 ニトリル基含有フルオロエラストマーおよびその製法</p> <p>(57) Abstract A solid fluoroelastomer which has a nitrile group at an end and gives a crosslinked object excellent in heat resistance, solvent resistance, chemical resistance, compression set, and cleanliness; and a process for economically producing the fluoroelastomer. In the process, the target fluoroelastomer is produced from a solid fluoroelastomer having an amide group in the molecular chain by converting the amide group into a nitrile group in the presence of a dehydrant such as COF₂.</p>		

(57)要約

耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性、圧縮永久歪み、クリーン性に優れた架橋物を与えるニトリル基を末端に有する固体状のフルオロエラストマーおよびその経済的な製法を提供する。固体状のポリマー分子鎖中にアミド基を有するフルオロエラストマーを COF_2 などの脱水剤の存在下に該アミド基をニトリル基へ変換するニトリル基含有フルオロエラストマーの製法。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GN	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	HR	クロアチア	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CH	スイス	IL	イスラエル	MX	メキシコ	US	米国
CI	コートジボアール	IN	インド	MZ	モザンビーク	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IS	アイスランド	NE	ニジェール	VN	ベトナム
CN	中国	IT	イタリア	NL	オランダ	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	JP	日本	NZ	ニュージーランド	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	KE	ケニア	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
CZ	チェッコ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	KR	韓国	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク						

明 細 書

ニトリル基含有フルオロエラストマーおよびその製法

技術分野

本発明は、分子鎖中、特に分子鎖末端にニトリル基を有するニトリル基含有フルオロエラストマーおよびその製法に関する。かかるエラストマーは非常に良好なシール性、機械的強度および300℃以上の超耐熱性を有する架橋物を与えることができる。

背景技術

テトラフルオロエチレン（TFE）などのフルオロモノマー単位を繰り返し単位として含有するフルオロエラストマーは、卓越した耐薬品性、耐溶剤性、耐熱性などを示すことから、過酷な環境下でのシール材として広く用いられている。特に主な用途である航空・宇宙分野、半導体製造装置分野、化学プラント分野では300℃以上の耐熱シール性が要求される。

このような耐熱性に優れた架橋物は、たとえば特開昭58-152041号公報、特開昭59-109546号公報に記載されているように、ニトリル基含有パーフルオロビニルエーテル（CNVE）をTFEおよびパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）（PAVE）と共重合することにより、ニトリル基をキュアサイトとして分子鎖中に有するニトリル基含有フルオロエラストマーを製造し、これを有機スズで架橋するトリアジン架橋やビスアミノフェノール化合物またはテトラアミン化合物

で架橋するオキサゾール架橋またはイミダゾール架橋することによって得ている。

しかし、ニトリル基をキュアサイトとして導入するための C N V E はその合成工程が長く非常に高価であり、また得られたニトリル基含有フルオロエラストマー中でニトリル基が不安定であり、さらに架橋して得られる架橋物の機械的強度や高温シール性（圧縮永久歪み）も不十分である。

本発明者らは従来のニトリル基含有フルオロエラストマーを種々検討したところ、キュアサイトとしてのニトリル基が分子鎖のペンダントの形でしか存在しておらず、この点が十分な特性が得られない原因と考え、分子鎖の末端にニトリル基を導入することを検討したが、*Polymer Journal*. Vol.17, No.1, 253～263 頁に記載された従来法である、5 酸化リンなどの固体脱水剤を用いる方法（261 頁の式 10）では液体状のフルオロオイルのニトリル化は可能であるが、固体状のフルオロエラストマーを均一に脱水できず、また生成物中に残存してしまうため、目的とする末端にニトリル基を有する固体状のフルオロエラストマーを得ることはできなかった。

本発明の目的は、キュアサイトとして働くニトリル基を末端に有する固体状のフルオロエラストマーおよびその経済的な製法を提供することにある。

本発明の別の目的は、アミド基をニトリル基に変換する新規な合成法およびそれに用いる脱水剤に関する。

発明の開示

本発明は、固体状のポリマー分子鎖中にアミド基を有

するフルオロエラストマーを脱水剤の存在下に該アミド基をニトリル基へ変換するニトリル基含有フルオロエラストマーの製法に関する。

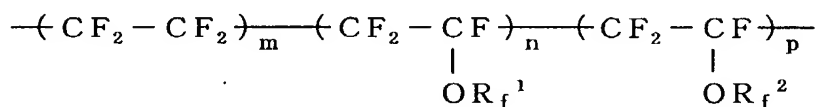
使用する脱水剤は気体状または液体状であることが好ましく、特に COF_2 であることが好ましい。

本発明で製造される式 (I) :



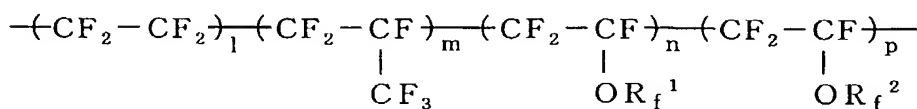
(式中、 R_f は 2 価のフルオロエラストマー鎖) で示される両末端にニトリル基を有する固体状のニトリル基含有フルオロエラストマーは新規なフルオロエラストマーである。

フルオロエラストマー鎖 R_f としては、たとえば式 (1) :



(式中、 $m / (n + p)$ は $95 \sim 50 / 5 \sim 50$ 、 n / p は $0 / 100 \sim 100 / 0$ 、 $m + n + p$ は $100 \sim 10000$ 、 R_f^1 は炭素数 $1 \sim 8$ のパーフルオロアルキル基、 R_f^2 は $-(\text{CF}_2\text{CFY})_q\text{R}_f^3$ (R_f^3 は炭素数 $1 \sim 6$ のパーフルオロアルキル基、 Y はフッ素原子またはトリフルオロメチル基、 q は $1 \sim 5$ の整数)) で示される 2 元ないし 3 元共重合体パーフルオロエラストマー鎖、もしくは

式 (2) :



(式中、 $1/m/(n+p)$ は $95 \sim 35/0 \sim 30/5 \sim 35$ 、 n/p は $0/100 \sim 100/0$ 、 $1+m+n+p$ は $100 \sim 10000$ 、 R_f^1 および R_f^2 は前記と同じ) で示される 3 元ないし 4 元共重合体パーフルオロエラストマー鎖であることが好ましい。

特に、フルオロエラストマー分子鎖末端基の総数の 2 分の 1 を超えてニトリル基末端を有する固体状のニトリル基含有フルオロエラストマーからなるフルオロエラストマー組成物は、優れた特性をもつ架橋物を与える。

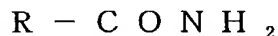
本発明はさらに、前記ニトリル化反応の出発物質であるアミド基含有フルオロエラストマーを、分子鎖中、特に分子鎖末端にエステル基を有する固体状のフルオロエラストマーにアンモニアまたはアンモニア水を作用させて得る製法にも関する。

さらに本発明は、式 (II) :

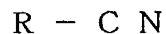


(式中、 R_f は 2 価のフルオロエラストマー鎖) で示される両末端にアミド基を有する固体状のアミド基含有フルオロエラストマーに関する。

また本発明は、式 (III) :



(式中、 R は 1 価の有機基である) で示されるアミド化合物を COF_2 の存在下に脱水する式 (IV) :



(式中、 R は前記と同じ) で示されるニトリル化合物の新規な合成法に関する。かかるニトリル化反応には脱水剤として COF_2 を使用することが収率の点、低沸点であり反応後の未反応ガス除去が容易である点で有利であ

る。

発明を実施するための最良の形態

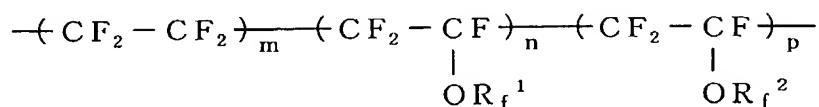
本発明はまず、固体状のポリマー分子鎖中にアミド基を有するフルオロエラストマーを脱水剤の存在下に該アミド基をニトリル基に変換するニトリル基含有フルオロエラストマーの製法に関する。

本発明のニトリル基含有フルオロエラストマーの製法における出発原料であるフルオロポリマーは、まず(1)固体状である。これは前記 Polymer Journal に記載されているようなフルオロエーテル単位から本質的になる比較的分子量(10,000以下)の液体状のフルオロオイルを除く意味である。前記のとおり、液体状のフルオロポリマーの場合、従来の脱水剤が使用できるが、固体状のフルオロポリマーの場合不均一な反応になり所期の目的が達成できない。

つぎに(2)ポリマー分子鎖中にアミド基を有するものである。アミド基は分子鎖にペンダントとして存在していてもよく、分子鎖末端基として存在していてもよい。もちろん両方の形で存在していてもよいが、本発明では従来は製造できなかった末端基にニトリル基を導入することが可能になった点に重要な意味がある。特に本発明の製法で得られる前記式(I)で示される両末端にニトリル基を有する固体状のフルオロエラストマーは新規なエラストマーである。

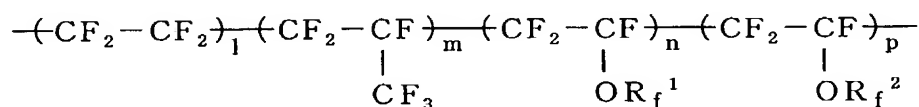
本発明においてフルオロエラストマーの主鎖部分のエラストマー鎖(式(I)における R_1)は本質的に変化しない。かかるフルオロエラストマー鎖 R_1 としては、

たとえば式 (1) :



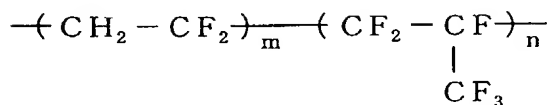
(式中、 $m / (n + p)$ は $95 \sim 50 / 5 \sim 50$ 、 n / p は $0 / 100 \sim 100 / 0$ 、 $m + n + p$ は $100 \sim 10000$ 、 R_f^1 は炭素数 $1 \sim 8$ のパーフルオロアルキル基、 R_f^2 は $-(\text{CF}_2\text{CFY})_q$ (R_f^3 は炭素数 $1 \sim 6$ のパーフルオロアルキル基、 Y はフッ素原子またはトリフルオロメチル基、 q は $1 \sim 5$ の整数)) で示される 2 元ないし 3 元共重合体パーフルオロエラストマー鎖、もしくは

式 (2) :



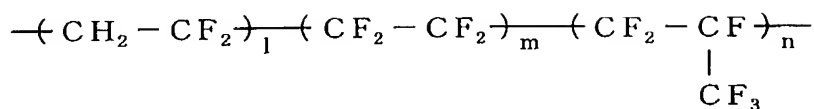
(式中、 $1 / m / (n + p)$ は $95 \sim 35 / 0 \sim 30 / 5 \sim 35$ 、 n / p は $0 / 100 \sim 100 / 0$ 、 $1 + m + n + p$ は $100 \sim 10000$ 、 R_f^1 および R_f^2 は前記と同じ) で示される 3 元ないし 4 元共重合体パーフルオロエラストマー鎖、または

式 (3) :



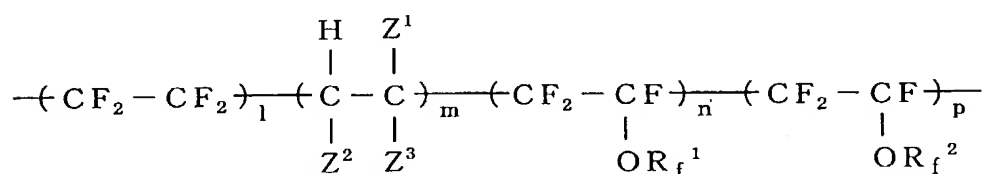
(式中、 m / n は $85 \sim 60 / 15 \sim 40$ 、 $m + n$ は $100 \sim 10000$) で示される 2 元共重合体フルオロエラストマー鎖、

式 (4) :

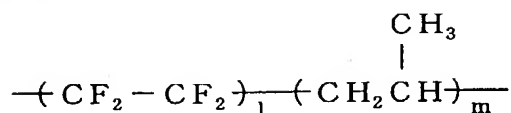


(式中、 $1/m/n$ は $85 \sim 20/0 \sim 40/15 \sim 40$ 、 $1+m+n$ は $100 \sim 10000$) で示される 3 元共重合体フルオロエラストマー鎖、

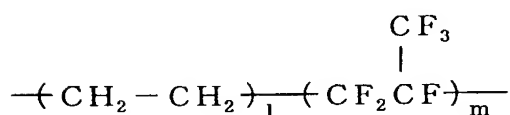
式 (5) :



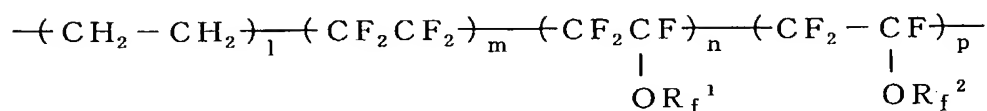
(式中、 $1/m/(n+p)$ は $95 \sim 45/0 \sim 10/5 \sim 45$ 、 n/p は $0/100 \sim 100/0$ 、 $1+m+n+p$ は $100 \sim 10000$ 、 R_f^1 および R_f^2 は前記と同じ、 Z^1 、 Z^2 および Z^3 はそれぞれ独立してフッ素原子または水素原子) で示される 3 元ないし 4 元共重合体フルオロエラストマー鎖、もしくは



($1/m = 20/80 \sim 80/20$ 、 $1+m = 100 \sim 10,000$)



($1/m = 80/20 \sim 50/50$ 、 $1+m = 100 \sim 10,000$)



($l / m / (n + p)$) は $85 \sim 5 / 5 \sim 85 / 10 \sim 40$ 、 n / p は $0 / 100 \sim 100 / 0$ 、 $l + m + n + p$ は $100 \sim 10000$ 、 R_1^1 および R_1^2 は前記と同じ) で示される 3 元ないし 4 元共重合体フルオロエラストマー鎖などの非パーフルオロエラストマー鎖などがあげられる。

非パーフルオロエラストマー鎖は、フッ素ガスなどによりフッ素化したのちニトリル基へ変換してもよい。

これらのフルオロエラストマー鎖 R_1 の末端基および / またはペンダントとして存在するアミド基を脱水剤の存在下にニトリル基に変換する。

脱水剤としては、エラストマーが固体状であるので気体状または液体状であるのが好ましい。気体状の脱水剤としては、たとえば COF_2 、 COCl_2 、 SO_3 などがあげられ、特に収率がよく、反応条件が比較的緩和で、処理が簡便な点から COF_2 が好ましい。この COF_2 をアミド基のニトリル化用の脱水剤として使用することは新規である。

液体状の脱水剤としては、たとえば無水酢酸、無水トリフルオロ酢酸、 $\text{ClCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ などがあげられ、特に収率の点から無水トリフルオロ酢酸が好ましい。またこれらの脱水剤に必要な応じて、ピリジン、トリエチルアミンなどの受酸剤を併用してもよい。

アミド基のニトリル基への変換反応は、 $-20 \sim 200^\circ\text{C}$ で進行するが、好ましくは加熱下、特に $50 \sim 150^\circ\text{C}$ で行なうことが収率がよい点、反応時間が短い点から好ましい。反応圧力は常圧から 5 MPaG ；好ましくは $1 \sim 2 \text{ MPaG}$ である。反応時間は通常 $10 \sim 90$ 時間程度で

ある。反応は溶媒の存在下または不存在下を実施できる。溶媒を使用する場合は、たとえばフッ素系の溶媒（たとえばスリーエム社製のフロリナート（登録商標）シリーズ）などを使用できる。

本発明はさらに、ニトリル基含有フルオロエラストマーの出発原料であるアミド基含有フルオロエラストマーの製法にも関する。

固体状のフルオロエラストマーは通常フッ素モノマーをラジカル重合開始剤を用いてラジカル重合させて製造される。ラジカル重合開始剤には種々の化合物が知られているが、汎用されている多くの開始剤、たとえば過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムなどは、生成したエラストマーの回収時の酸処理によりカルボキシル基に変化し、末端にカルボキシル基を有するフルオロエラストマーとなる。この末端カルボキシル基を前記の本発明のニトリル化に適するアミド基に変換する方法として通常考えられる方法は、まずカルボキシル基をアンモニアによりアンモニウム塩にし、ついで加熱して脱水する方法である。しかしこの方法を実際に行なってみると、アンモニウム塩の加熱によりアンモニアが飛び、カルボキシル基に戻ってしまうことが分かった。そこで本発明者らは、固体状のカルボキシル基含有フルオロエラストマーにおいても、前記 *Polymer Journal* に記載されている液状のフルオロオイルと同様に、カルボキシル基を一旦エステル化したのちアンモニアまたはアンモニア水を反応させることにより効率的にアミド基に変換できることを見出した。得られる固体状のアミド基含有フルオロエラストマーも新規なエラストマーである。

すなわち本発明は、分子鎖中、特に分子鎖末端にエステル基を有する固体状のフルオロエラストマーにアンモニアまたはアンモニア水を作用させてエステル基をアミド基に変換する方法に関する。

反応条件としては、つぎの条件が採用できる。

(1) 反応温度：

- 20 ~ 200 °C、好ましくは常温 ~ 100 °C

(2) 反応圧力：

常圧 ~ 2 MPaG、好ましくは 0.1 ~ 0.5 MPaG

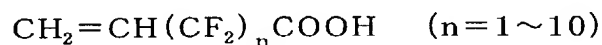
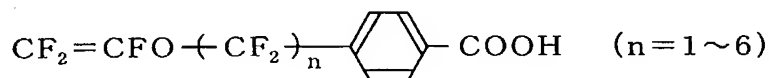
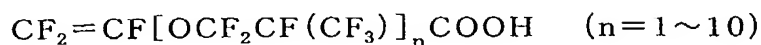
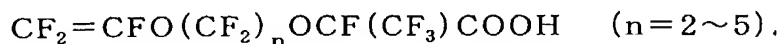
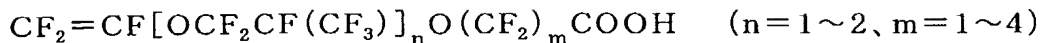
またカルボキシル基含有フルオロエラストマーのエステル化は通常のエステル化反応条件、たとえば酸触媒の存在下にアルコールを反応させる方法、塩化チオニルで酸クロライドに変換後アルコールを反応させる方法などの方法により行なうことができる。

エステル化に使用するアルコールとしては、たとえばメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノールなどがあげられる。特に収率、経済性に優れる点からメタノールが好ましい。

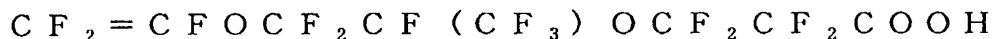
前述したように、ニトリル基をフルオロエラストマーのペンダントとして導入することは知られている。しかしその導入に使用されるニトリル基含有フルオロモノマーは非常に高価なため、得られるニトリル基含有フルオロエラストマーを高価なものにしている。

本発明の製法によれば、安価なカルボキシル基含有フルオロモノマーを共重合してカルボキシル基をペンダントとして導入し、これを前記のようにエステル化し、アミド化したのちニトリル基に変換することによりペンダントとしてニトリル基を導入することができる。

ペンダントとしてニトリル基を導入するためのカルボキシル基含有フルオロモノマーとしては、たとえば



などがあげられ、特に共重合性、架橋性が良好な点から



が好ましい。

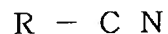
また、非パーフルオロエラストマーからパーフルオロエラストマーを得る場合、非パーフルオロモノマーをニトリル化後にフッ素化するとニトリル基がフッ素化されるため、フッ素ガスなどによりフッ素化したのちにニトリル化することにより製造することができる。

ところで前記したとおり、アミド基を脱水剤である COF_2 の存在下にニトリル基に変換する方法は新規である。この反応はアミド基含有フルオロエラストマーに固有の反応ではなく、低分子量化合物も含めて一般のアミド化合物のニトリル化に適用できる。

したがって、本発明はさらに、式 (III) :



(式中、R は 1 価の有機基である) で示されるアミド化合物を COF_2 の存在下に脱水する式 (IV) :



(式中、Rは前記と同じ)で示されるニトリル化合物の合成法にも関する。

Rで示される1価の有機基としては種々の有機基があげられるが、重合開始剤もしくは連鎖移動剤などの残基またはそれらから誘導される基を1端に有するフルオロエラストマー鎖のほか、特に1種または2種以上のハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1~20の直鎖または分岐鎖状の炭化水素基、 CF_3CONH_2 、 CH_3CONH_2 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CONH}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{CONH}_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CONH}_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$ 、 $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{CONH}_2$ などがあげられ、また、前記 Polymer Journal に記載されているフルオロエーテル単位を主体とする液状のフルオロオイルにも適用できる。

合成反応条件は、前記した固体状のフルオロエラストマーのニトリル化反応条件と同様でよい。

本発明においてニトリル基を導入する主たる目的は前述のとおり、固体状のフルオロエラストマーのキュアサイトとして利用することにある。特に少なくとも一方、好ましくは両方の末端基にニトリル基を導入することにより、架橋物の機械的特性や耐熱性、圧縮永久歪みなどを向上させることができる。

本発明においてニトリル化は完全に行なわれることが理想的であるが、エラストマーの特性を向上させるためには、得られるフルオロエラストマーの総末端基数の2分の1を超える数、好ましくは70%以上、特に好ましくは90%以上がニトリル基であればよい。すなわち少なくとも1本の重合体鎖の両末端がニトリル化されたフルオロエラストマー鎖を含んでいればよい。残りのキュ

アサイトはカルボキシル基、エステル基、アミド基などであるのが好ましい。

本発明はさらに前記ニトリル基含有フルオロエラストマーからなるフルオロエラストマー組成物にも関する。かかる組成物には架橋剤が含まれていることが好ましい。

本発明のニトリル基含有フルオロエラストマーの架橋は、トリアジン架橋、オキサゾール架橋、チアゾール架橋、イミダゾール架橋などにより行なうことができる。特に圧縮永久歪み、耐熱性、経済性が良好な点からオキサゾール架橋が好ましい。

トリアジン架橋の架橋剤としてはテトラフェニルスズ、水素化トリフェニルスズなどの有機スズ化合物；オキサゾール架橋の架橋剤としてはビスアミノフェノール A F などのビスアミノフェノール類；チアゾール架橋の架橋剤としてはビスアミノチオフェノールなどのビスアミノチオフェノール類；イミダゾール架橋の架橋剤としてはビス(1, 2-フェニレンジアミン)、2, 2-ビス(3, 4-ジアミノフェニル)ヘキサフルオロプロパンなどのテトラアミン類などが使用できる。

本発明のフルオロエラストマーから得られる架橋物は、耐熱性、耐薬品性、常態特性、圧縮永久歪み、耐プラズマ性、クリーン性などに優れており、各種のシール材、ガスケット材、ホース材、ロール材などとして極めて優秀な性能を発揮し得る。

つぎに本発明を実施例をあげて説明するが、本発明はかかる実施例のみに限られるものではない。

実施例 1

(1) 末端カルボキシル基含有ポリマーの合成

着火源をもたない内容積 6 0 0 0 m l のステンレス製オートクレーブに、純水 2 3 4 0 m l および乳化剤として



2 3 . 4 g、p H 調整剤としてリン酸水素二ナトリウム・1 2 水塩 0 . 2 1 g を仕込み、系内を窒素ガスで十分に置換し脱気したのち、6 0 0 r p m で攪拌しながら、5 0 ℃ に昇温した。これにパーフルオロ（メチルビニルエーテル）（P M V E）をゲージ圧で内圧が 0 . 3 M P a G（3 . 0 k g f / c m² G）になるように仕込み、さらにテトラフルオロエチレン（T F E）を内圧 0 . 4 M P a G（4 . 1 k g f / c m² G）まで仕込んだ。ついで、水 3 0 m l に溶解させた過硫酸アンモニウム（A P S）1 2 . 3 g を窒素圧で圧入して反応を開始した。

重合の進行により内圧が 0 . 3 4 M P a G（3 . 5 k g f / c m² G）まで降下した時点で、P M V E 6 . 2 g および T F E 5 . 6 g をそれぞれ自圧にて圧入し、0 . 4 M P a G（4 . 1 k g f / c m² G）まで復圧させた。この後、0 . 3 4 M P a G（3 . 5 k g f / c m² G）までの降圧および P M V E および T F E の圧入による復圧という操作を繰り返した。

重合反応の開始から 7 時間後、T F E および P M V E の合計仕込み量が 2 1 0 g になった時点でオートクレーブを冷却し、未反応モノマーを放出して固形分濃度 8 . 0 重量 % の水性分散体 2 5 5 8 g をえた。

この水性分散体のうち 1 8 0 0 g を水 5 4 0 0 g で希釈し、3 . 5 重量 % 塩酸水溶液 4 8 0 0 g 中に、攪拌し

ながらゆっくりと添加した。添加後5分間撹拌した後、凝析物をろ別し、得られたポリマーをさらに2 kgのH C F C - 1 4 1 b 中にあげ、5分間撹拌し、再びろ別した。この後このH C F C - 1 4 1 b による洗浄、ろ別の操作をさらに4回繰り返したのち、120℃で48時間真空乾燥させ、140 gのポリマーを得た。

¹⁹F - N M R 分析の結果、このポリマー中のT F E およびP M V E の含有量はそれぞれ58.6モル%および41.4モル%であった。

(2) 末端カルボキシル基含有ポリマーのエステル化

撹拌装置、温度計および還流管を備えた容量500 mlの四口フラスコに、前記(1)で得られたポリマー130 g、メタノール200 mlおよび硫酸2 mlを仕込み、15時間還流したのち室温まで冷却した。反応液を濾過後、メタノール30 mlを加え、10分間振蕩洗浄を行なった。このメタノールによる振蕩洗浄を3回行なったのち、100℃で3時間真空乾燥して、カルボキシル基がメチルエステル化された末端エステル基含有ポリマー130 gを得た。この末端エステル基含有ポリマーのエステル転化率は、反応の前後のカルボキシル基におけるカルボニル基(1769 cm^{-1})のI R 吸光度比から算出すると95.6%であった。

(3) 末端エステル基含有ポリマーのアミド化

内容量が200 mlのステンレススチール製オートクレーブ中に前記(2)で製造した末端エステル基含有ポリマー130 gを仕込んだのち、60℃でアンモニアガスで0.3 MPa・Gまで加圧した。この状態で3時間反応させたのち、残留ガスを排出し、ついで150℃で

3 時間真空乾燥して、末端アミド基含有ポリマー 130 g を得た。この末端アミド基含有ポリマーの転化率は、反応の前後のエステル基におけるカルボニル基 (1798 cm^{-1}) の IR 吸光度比から算出すると 99.2% であった。

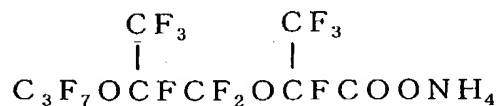
(4) 末端アミド基含有ポリマーのニトリル化

内容量が 200 ml のステンレススチール製オートクレーブ中に前記 (3) で製造した末端アミド基含有ポリマー 130 g を仕込んだのち、 100°C で COF_2 で 1.0 MPa・G まで加圧した。この状態で 70 時間反応させたのち、残留ガスを排出し、常温で 20 時間真空乾燥し、ついで 80°C で 26 時間真空乾燥し、ポリマー 130 g を得た。得られたポリマーを IR 分析したところ、ニトリル基の吸収が 2265 cm^{-1} に認められた。この末端ニトリル基含有ポリマーの転化率は、反応の前後のアミド基におけるカルボニル基 (1752 cm^{-1}) の IR 吸光度比から算出すると 84.0% であった。

実施例 2

(1) 末端および側鎖カルボキシル基含有ポリマーの合成

着火源をもたない内容積 3000 ml のステンレス製オートクレーブに、純水 1000 ml および乳化剤として



10 g、pH 調整剤としてリン酸水素二ナトリウム・12 水塩 0.09 g を仕込み、系内を窒素ガスで十分に置換

し脱気したのち、600 rpmで攪拌しながら、50℃に昇温し、テトラフルオロエチレン（TFE）とパーフルオロ（メチルビニルエーテル）（PMVE）の混合ガス（TFE / PMVE = 25 / 75 モル比）を、内圧が0.8 MPa G（8.0 kg f / cm² G）になるように仕込んだ。ついで、過硫酸アンモニウム（APS）の527 mg / mlの濃度の水溶液10 mlを窒素圧で圧入して反応を開始した。

重合の進行により内圧が、0.7 MPa G（7.0 kg f / cm² G）まで降下した時点で、CF₂=CFOCF₂CF（CF₃）OCF₂CF₂COOH（CBVE）3.78 gを窒素圧にて圧入した。ついで圧力が0.8 MPa G（8.0 kg f / cm² G）になるように、TFEを4.7 gおよびPMVE 5.3 gをそれぞれ自圧にて圧入した。以後、反応の進行にともない同様にTFE、PMVEを圧入し、0.7～0.8 MPa G（7～8 kg f / cm² G）のあいだで、昇圧、降圧を繰り返した。重合反応の開始から4.2時間後、TFEおよびPMVEの合計仕込み量が80 gになった時点で、オートクレーブを冷却し、未反応モノマーを放出して固形分濃度7.5重量％の水性分散体1091 gをえた。

この水性分散体のうち1000 gを水3000 gで希釈し、3.5重量％塩酸水溶液2800 g中に、攪拌しながらゆっくりと添加した。添加後5分間攪拌した後、凝析物をろ別し、得られたポリマーをさらに800 gのHCFCl-141b中にあけ、5分間攪拌し、再びろ別した。この後このHCFCl-141bによる洗浄、ろ別の操作をさらに4回繰り返したのち、120℃で72時

間真空乾燥させ、72 gの末端と側鎖にカルボキシル基を含有するポリマーを得た。

^{19}F -NMR分析の結果、この重合体のモノマー単位組成は、TFE/PMVE/CBVE = 57.3/41.8/0.9モル%であった。

赤外分光分析により測定したところ、カルボキシル基の特性吸収が 1774.9 cm^{-1} 付近に、OH基の特性吸収が 3557.0 cm^{-1} および 3087.7 cm^{-1} 付近に認められた。

(2) 末端および側鎖カルボキシル基含有ポリマーのエステル化

攪拌装置、温度計および還流管を備えた容量500 mlの四口フラスコに、前記(1)で得られたポリマー130 g、メタノール200 mlおよび硫酸2 mlを仕込み、15時間還流したのち室温まで冷却した。反応液をろ過後、メタノール30 mlを加え、10分間振とう洗浄を行なった。このメタノールによる振とう洗浄を3回行なったのち、 100°C で3時間真空乾燥して、カルボキシル基がメチルエステル化された末端および側鎖エステル基含有ポリマー130 gを得た。この末端および側鎖エステル基含有ポリマーのエステル転化率は、反応の前後のカルボキシル基におけるカルボニル基のIR吸光度比から算出すると95.8%であった。

(3) 末端および側鎖エステル基含有ポリマーのアミド化

内容量が200 mlのステンレススチール製オートクレーブ中に前記(2)で製造した末端および側鎖エステル基含有ポリマー130 gを仕込んだのち、 60°C でア

ンモニアガスで 0.3 MPa・G まで加圧した。この状態で 3 時間反応させたのち、残留ガスを排出し、ついで 150℃ で 3 時間真空乾燥して、末端および側鎖アミド基含有ポリマー 130 g を得た。この末端および側鎖アミド基含有ポリマーの転化率は、反応の前後のエステル基におけるカルボニル基の IR 吸光度比から算出すると 99.4% であった。

(4) 末端および側鎖アミド基含有ポリマーのニトリル化

内容量が 200 ml のステンレススチール製オートクレーブ中に前記 (3) で製造した末端および側鎖アミド基含有ポリマー 130 g を仕込んだのち、100℃ で COF_2 で 1.0 MPa・G まで加圧した。この状態で 70 時間反応させたのち、残留ガスを排出し、常温で 20 時間真空乾燥しついで 80℃ で 26 時間真空乾燥して、末端および側鎖ニトリル基含有ポリマー 130 g を得た。この末端および側鎖ニトリル基含有ポリマーの転化率は、反応の前後のアミド基におけるカルボニル基の IR 吸光度比から算出すると 83.4% であった。

実施例 3

乾燥した内容積 25 ml のステンレススチール製のボンベにパーフルオロオクタン酸アミド (PCR Inc. 製) 0.83 g およびジエチレングリコールジメチルエーテル 1 ml を加え、5 mmHg まで減圧したのち密栓した。つづいて COF_2 で 1.0 MPaG まで圧入し、室温で反応を進めた。24 時間後、残留ガスを排出し、反応混合物を 10% NaHCO_3 水溶液で中性まで中和し、2 相に分離したうちの下層から黄色油状物 0.71 g を

得た。このものをガスクロマトグラフィおよびGCマスペクトル分析（カラム：SE-30）を行なったところ、 $C_7F_{15}CN$ の生成が確認された。粗生成物の純度は89.5%であり、反応収率は80.1%であった。

産業上の利用可能性

本発明によれば、キユアサイトとして働くニトリル基を末端に有する固体状のフルオロエラストマーおよびその経済的な製法を提供することができ、かかるフルオロエラストマーから得られる架橋物は耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性、圧縮永久歪み、クリーン性などに特に優れており、半導体製造装置や自動車、航空機、ロケット、船舶などの輸送機、化学プラント、医療機器などの化学分野、現像機、印刷機、塗装設備などの機械分野におけるシール材、ガスケット材、ホース材、ロール材などとして優れた性能を発揮する。

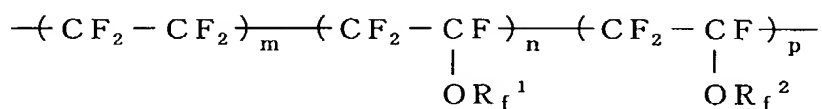
請求の範囲

1. 固体状のポリマー分子鎖中にアミド基を有するフルオロエラストマーを脱水剤の存在下に該アミド基をニトリル基へ変換するニトリル基含有フルオロエラストマーの製法。
2. 脱水剤が気体状または液体状である請求の範囲第1項記載の製法。
3. 脱水剤が COF_2 である請求の範囲第2項記載の製法。
4. 式 (I) :

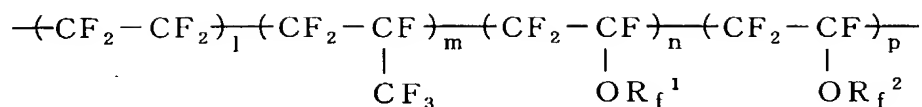


(式中、 R_f は2価のフルオロエラストマー鎖) で示される両末端にニトリル基を有する固体状のニトリル基含有フルオロエラストマー。

5. フルオロエラストマー鎖 R_f が、式 (1) :



(式中、 $m / (n + p)$ は $95 \sim 50 / 5 \sim 50$ 、 n / p は $0 / 100 \sim 100 / 0$ 、 $m + n + p$ は $100 \sim 10000$ 、 R_f^1 は炭素数 $1 \sim 8$ のパーフルオロアルキル基、 R_f^2 は $-(\text{CF}_2\text{CFY})_q$ (R_f^3 は炭素数 $1 \sim 6$ のパーフルオロアルキル基、 Y はフッ素原子またはトリフルオロメチル基、 q は $1 \sim 5$ の整数)) で示される2元ないし3元共重合体パーフルオロエラストマー鎖、または式 (2) :



(式中、 $1 / m / (n + p)$ は $95 \sim 35 / 0 \sim 30 / 5 \sim 35$ 、 n / p は $0 / 100 \sim 100 / 0$ 、 $1 + m + n + p$ は $100 \sim 10000$ 、 R_f^1 および R_f^2 は前記と同じ)で示される3元ないし4元共重合体パーフルオロエラストマー鎖である請求の範囲第4項記載のニトリル基含有フルオロエラストマー。

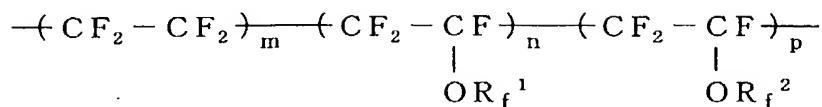
6. フルオロエラストマー分子鎖末端基の総数の2分の1を超えてニトリル基末端を有する固体状のニトリル基含有フルオロエラストマーからなるフルオロエラストマー組成物。
7. ポリマー分子鎖中にエステル基を有する固体状のフルオロエラストマーにアンモニアまたはアンモニア水を作用させてエステル基をアミド基に変換するアミド基含有フルオロエラストマーの製法。
8. 前記分子鎖中にエステル基を有する固体状のフルオロエラストマーが、エステル基を分子鎖末端に有するフルオロエラストマーである請求の範囲第7項記載の製法。

9. 式(II)：

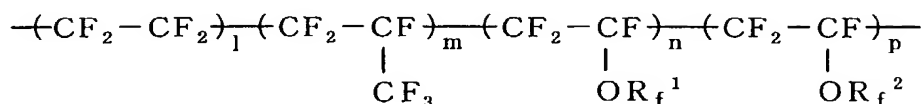


(式中、 R_f は2価のフルオロエラストマー鎖)で示される両末端にアミド基を有する固体状のアミド基含有フルオロエラストマー。

10. フルオロエラストマー鎖 R_f が、式(1)：

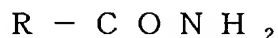


(式中、 $m / (n + p)$ は $95 \sim 50 / 5 \sim 50$ 、 n / p は $0 / 100 \sim 100 / 0$ 、 $m + n + p$ は $100 \sim 10000$ 、 R_f^1 は炭素数 $1 \sim 8$ のパーフルオロアルキル基、 R_f^2 は $-(\text{CF}_2\text{CFY})_q R_f^3$ (R_f^3 は炭素数 $1 \sim 6$ のパーフルオロアルキル基、 Y はフッ素原子またはトリフルオロメチル基、 q は $1 \sim 5$ の整数)) で示される 2 元ないし 3 元共重合体パーフルオロエラストマー鎖、または
式 (2) :

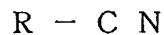


(式中、 $1 / m / (n + p)$ は $95 \sim 35 / 0 \sim 30 / 5 \sim 35$ 、 n / p は $0 / 100 \sim 100 / 0$ 、 $1 + m + n + p$ は $100 \sim 10000$ 、 R_f^1 および R_f^2 は前記と同じ) で示される 3 元ないし 4 元共重合体パーフルオロエラストマー鎖である請求の範囲第 9 項記載のアミド基含有フルオロエラストマー。

11. 式 (III) :



(式中、 R は 1 価の有機基である) で示されるアミド化合物を COF_2 の存在下に脱水する式 (IV) :



(式中、 R は前記と同じ) で示されるニトリル化合物の合成法。

12. COF_2 からなるアミド化合物のニトリル化用脱水剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01913

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08F8/00, C08F8/30, C08F14/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F8/00, C08F8/30, C08F14/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US, 4599386, A (E.I. Du Pont de Nemours and Company), 08 July, 1986 (08.07.86), Claims & EP, 178935, A & JP, 61-98709, A	7-10
X	US, 5115038, A (Daikin Industries, Ltd.), 19 May, 1992 (19.05.92), Claims & EP, 457255, A & JP, 4-20507, A	7-10
X	JP, 1-115933, A (Daikin Industries, Ltd.), 09 May, 1989 (09.05.89), Claims (Family: none)	7-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 June, 2000 (20.06.00)

Date of mailing of the international search report
04 July, 2000 (04.07.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C08F8/00, C08F8/30, C08F14/18		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C08F8/00, C08F8/30, C08F14/18		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US, 4599386, A (E. I. Du Pont de Nemours and Company), Jul. 8, 1986 (08. 07. 86), 特許請求の範囲 & EP, 178935, A & JP, 61-98709, A	7-10
X	US, 5115038, A (Daikin Industries, Ltd.), May 19, 1992 (19. 05. 92), 特許請求の範囲 & EP, 457255, A & JP, 4-20507, A	7-10
X	JP, 1-115933, A (ダイキン工業株式会社), 9. 5月. 1989 (09. 05. 89) 特許請求の範囲	7-10
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 20. 06. 00		国際調査報告の発送日 04.07.00
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 佐藤 邦彦 印 電話番号 03-3581-1101 内線 6827

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	ファミリーなし	